

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-152757

(43)Date of publication of application : 11.07.1986

(51)Int.Cl.

C08L 33/04
C08L 25/08
// C09D 3/80

(21)Application number : 59-276737

(71)Applicant : DAINIPPON TORYO CO LTD

(22)Date of filing : 26.12.1984

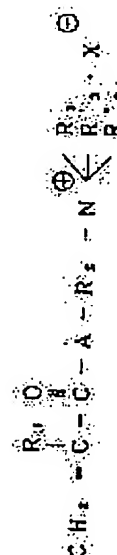
(72)Inventor : HASUI KENJI
SHINOHARA TOSHIO
FURUYA AKIO
NAGAI YOSHINORI

(54) CATIONIC AQUEOUS DISPERSION AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: A dispersion that is obtained by adding to water, particles of a copolymer from a quaternary ammonium salt monomer and an α,β -ethylenically unsaturated nonionic monomer, thus having polymerization rate and extremely high stability without cationic emulsifier and polymeric substance.

CONSTITUTION: Particles (0.01W0.5 μ average particle size) of a copolymer from a 0.5W15wt% of a quaternary ammonium monomer bearing an α,β -ethylenically unsaturated carbonyl group and 99.5W85wt% of an ethylenically unsaturated nonionic monomer are added to water. In water of 100W900pts.wt., totally 100pts.wt. of the above-cited 2 monomers are added in the presence of 0.1W3wt%, based on the total weight of monomes, of a cationic polymerization initiator. The quaternary ammonium monomer used is represented by the formula (X is C-I; R1 is H, methyl; A is -O-; R2 is 1W18C alkyl; R3, R3' and R3' are 1W4C alkyl).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-152757

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)7月11日

C 08 L 33/04

7142-4J

// C 09 D 25/08

7602-4J

3/80

6516-4J

審査請求 有 発明の数 2 (全11頁)

⑮ 発明の名称 カチオン性水性分散体及びその製造方法

⑯ 特 願 昭59-276737

⑰ 出 願 昭59(1984)12月26日

⑱ 発 明 者 蓮 井 健 二 綾瀬市寺尾北1-7-9

⑲ 発 明 者 篠 原 稔 雄 横浜市旭区青葉台2-4-501

⑳ 発 明 者 古 谷 昭 夫 横浜市金沢区西柴221-169

㉑ 発 明 者 永 井 昌 憲 横浜市金沢区並木1-2-3-401

㉒ 出 願 人 大日本塗料株式会社 大阪市此花区西九条6丁目1番124号

㉓ 代 理 人 弁理士 中 村 稔 外3名

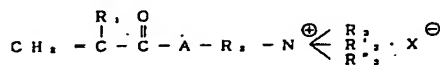
明 細 書

1. 発明の名称 カチオン性水性分散体及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) (イ) 水、及び(ロ) 0.5～1.5重量%の α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボニル基を有する第四級アンモニウム塩単量体と9.5～8.5重量%のその他の α 、 β -エチレン性不飽和非イオン性単量体との平均粒子径0.01～0.5 μ の共重合体粒子とからなる、ソープフリーのカチオン性水性分散体。

(2) α 、 β -モノエチレン性不飽和第四級アンモニウム塩単量体は、一般式：



(式中の、X: Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SO_3H^- 、 SO_3^{--} 、 CH_3SO_3^- 、及び CH_3COO^- から成る陰イオンの群より選ばれ、

R₁: 水素原子又はメチル基を示し、

A: -O-又は-NH-基を示し、

R₂: 炭素数1～18の鎖状又は分枝状アルキル基を示し、

R₃、R₄、R₅: 同一又は、異なっていてよく、それぞれヒドロキシ基を置換基として有することのある炭素数1～4のアルキル基、又は炭素数1～9のアルキル基を置換基として有することのあるフェニル基を各々示す。))

で示される単量体である特許請求の範囲第(1)項記載のカチオン性水性分散体。

(3) 100～900重量部の水中で、単量体合計に対し、0.1～3重量%のカチオン性重合開始剤の存在下、 α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボニル基を有する第四級アンモニウム塩単量体0.5～1.5重量%とその他の α 、 β -エチレン性不飽和非イオン性単量体9.5～8.5重量%とからなる単量体100重量部を共重合する

特開昭61-152757(2)

ことを特徴とするソーブフリーのカチオン性水性分散体の製造方法。

- (4) α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボニル基を有する第四級アンモニウム塩単量体が一般式：



(式中の、X： Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SO_3H^- 、 SO_3^{--} 、 CH_3SO_3^- 、及び CH_3COO^- から成る陰イオンの群より選ばれ、

R_1 ：水素原子又はメチル基を示し、
 A ： $-\text{O}-$ 又は $-\text{NH}-$ 基を示し、
 R_2 ：炭素数1～18の鎖状又は分枝状アルキル基を示し、
 R_3 、 R_4 、 R_5 ：同一又は、異なっていてよく、それぞれヒドロキシ基を置換基として有することのある炭素数1～4のアルキル基、又は炭素数1～9のアルキ

ル基を置換基として有することのあるフェニル基を各々示す。)

で示される単量体である特許請求の範囲第(3)項記載のカチオン性水性分散体の製造法。

3. 発明の詳細な説明 (産業上の利用分野)

本発明は、カチオン性水性分散体及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、塗料、接着剤、繊維処理剤、土壌改良剤等に使用可能な「ソーブフリー」(乳化剤を使用しない)のカチオン性水性分散体及びその製造方法に関する。

(従来技術)

従来、カチオン性水性分散体の製造方法としては、例えば(i)非イオン性乳化剤を用いてビニル単量体の重合を行うことにより、水性分散体を製造した後、これにカチオン性乳化剤を混合するか、あるいは(ii)カチオン性乳化剤の存在下、もしくはこれと非イオン性乳化剤との共存下で、カチオン性重合開始剤を用いてビニル単量体を乳化重合させる(例えば特公昭54-43555号公報参照)方法が知られていた。

又、(iii)ポリビニルピリジンなどの水溶性カチオン性高分子物質の存在下で、ビニル単量体を乳化重合せしめたり、(iv)第四級アンモニウム

塩系ビニル単量体、第三級アミン系ビニル単量体及び非イオン性ビニル単量体からなる共重合体の存在下でカチオン性重合開始剤を用いてビニル単量体を乳化重合させる(例えば特開昭59-142202号公報)方法なども知られていた。

しかして、前記の如き従来技術においては、カチオン性の乳化剤を用いるか又は乳化剤の1種として水溶性カチオン性高分子物質を使用するため得られたカチオン性水性分散体は機械的安定性や電解質に対する安定性が悪く、また被膜とした場合、耐水性等が著しく悪いなどというような欠点を有していた。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、前記の如き従来技術に鑑みてなされたものである。すなわちカチオン性乳化剤あるいは水溶性カチオン性高分子物質を全く使用せずに(ソーブフリー)、重合率が高く、しかも安定性の極めて優れたカチオン性水性分散体を提供することを目的とするものである。

即ち、本発明は、

(1) (イ) 水、及び(ロ) 0.5～1.5重量%の α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボニル基を有する第四級アンモニウム塩単量体9.5～85重量%の其の他の α 、 β -エチレン性不飽和非イオン性単量体との平均粒子径0.01～0.5 μ の共重合体粒子からなるソーブフリーのカチオン性水性分散体、及び

(2) 100～900重量部の水中で、単量体合計に対し0.1～3重量%のカチオン性重合開始剤の存在下、 α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボニル基を有する第四級アンモニウム塩単量体0.5～1.5重量%と其の他の α 、 β -エチレン性不飽和非イオン性単量体9.5～85重量%とからなる単量体100重量部を共重合することとを特徴とする、ソーブフリーのカチオン性水性分散体の製造方法に係る。

本発明のカチオン性水性分散体を得るに際して使用する、 α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボニル基を有する第四級アンモニウム塩単量体としては、例えば第四級アンモニウム基を有するアク

リル酸及びその誘導体のエステル又はアミドが挙げられ、具体的には

2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、

2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウムメチルベンゼンスルホン酸塩、

2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルジメチルヒドロキシエチルアンモニウムクロライド、

2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルジメチルヒドロキシエチルアンモニウムメチルベンゼンスルホン酸塩、

塩化トリメチルアミノエチルアクリルアミド、

塩化トリメチルアミノエチルメタクリルアミド、

塩化トリメチルアミノプロピルアクリルアミド、

塩化トリメチルアミノプロピルメタクリルアミド、

臭化トリメチルアミノプロピルアクリルアミド、

臭化トリメチルアミノプロピルメタクリルアミ

ド、

トリメチルアミノブチルアクリルアミドメチルサルフェート、

トリメチルアミノブチルメタクリルアミドメチルサルフェート、

塩化トリメチルアミノメチルアクリレート、

塩化トリメチルアミノメチルメタクリレート、

塩化トリメチルアミノエチルアクリレート、

塩化トリメチルアミノエチルメタクリレート、

塩化ジエチルメチルアミノエチルアクリレート、

塩化ジエチルメチルアミノエチルメタクリレート、

ト、

塩化トリメチルアミノプロピルアクリレート、

塩化トリメチルアミノプロピルメタクリレート

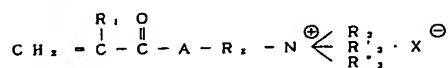
などがあげられる。

これらの単量体は1種もしくは2種以上の混合物として使用可能である。

特に、本発明において重合率の高いカチオン性水性分散体を得るためには、 α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボニル基を有する第四級アンモニ

ウム塩単量体として、

一般式



(式中の、X: Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SO_3H^- 、 SO_3^{--} 、 CH_3SO_3^- 、及び CH_3COO^- から成る陰イオンの群より選ばれ、

R_1 : 水素原子又はメチル基を示し、

A: $-\text{O}-$ 又は $-\text{NH}-$ 基を示し、

R_2 : 炭素数1～18の鎖状又は分枝状アルキル基を示し、

R_3 、 R'_3 、 R''_3 : 同一又は、異なっていてよく、それぞれヒドロキシ基を置換基として有することのある炭素数1～4のアルキル基、又は炭素数1～9のアルキル基を置換基として有することのあるフェニル基を各々示す。)

で示される単量体を用いることが好ましい。

該単量体の具体例としては、
 塩化トリメチルアミノエチルアクリルアミド、
 塩化トリメチルアミノエチルメタクリルアミド、
 塩化トリメチルアミノプロピルアクリルアミド、
 塩化トリメチルアミノプロピルメタクリルアミ
 ド、
 臭化トリメチルアミノプロピルアクリルアミド、
 臭化トリメチルアミノプロピルメタクリルアミ
 ド、
 トリメチルアミノブチルアクリルメチルスルフ
 ェート、
 トリメチルアミノブチルメタクリルアミドメチ
 ルスルフェート、
 塩化トリメチルアミノメチルアクリレート、
 塩化トリメチルアミノメチルメタクリレート、
 塩化トリメチルアミノエチルアクリレート、
 塩化トリメチルアミノエチルメタクリレート、
 塩化ジエチルメチルアミノエチルアクリレート、
 塩化ジエチルメチルアミノエチルメタクリレ
 ート、

ル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸
 プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリ
 ル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、
 メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒ
 ドロキシプロピル、メタクリル酸グリシジル等の
 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸エステル、
 (E) フマル酸ジアルキルエステル、マレイン酸
 ジアルキルエステル、イタコン酸ジアルキルエス
 テル等の α 、 β -エチレン性不飽和ジカルボン酸
 ジアルキルエステル、(F) アクリルアミド、N-
 メチロールアクリルアミド、N-メチロールメ
 タクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルア
 ミド、N-メトキシメタクリルアミド等の α 、 β -
 エチレン性不飽和アミド類およびそれらのN置
 換誘導体類等があげられる。

これらの単量体は、1種もしくは2種以上の混
 合物として使用される。

本発明のカチオン性水性分散体は、前記 α 、 β -
 モノエチレン性不飽和カルボニル基を有する第
 四級アンモニウム塩単量体と、その他の α 、 β -

塩化トリメチルアミノプロピルアクリレート、
 塩化トリメチルアミノプロピルメタクリレート
 等が挙げられ、これらは1種もしくは2種以上の
 混合物として使用される。

また、本発明のカチオン性水性分散体を得るに
 際して使用する、前記 α 、 β -モノエチレン性不
 飽和カルボニル基を有する第四級アンモニウム塩
 単量体と共重合可能な、「其の他の α 、 β -エチ
 レン性不飽和非イオン性単量体」としては、例え
 ば(A) スチレン、 α -メチルスチレン、ビニル
 トルエン、モノクロルスチレン、ジビニルベンゼ
 ン等の芳香族ビニル化合物類、(B) 酢酸ビニル、
 プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエス
 テル類、(C) アクリロニトリル、メタクリロニ
 トリル等の α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル類、
 (D) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、ア
 クリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、ア
 クリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、
 アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロ
 キシプロピル、アクリル酸グリシジル、メタクリ

エチレン性不飽和非イオン性単量体とを前者0.5
 ~1.5重量%、後者9.5~8.5重量%の割合で
 共重合せしめて得られる平均粒子径0.01~0.5
 μ の粒子である。

前記単量体の使用量の範囲において、前者が
 0.5重量%に満たない場合には、重合率が低下す
 るとともに得られる粒子の粒子径が大きくなり水
 性分散体の安定性が著しく低下する。逆に1.5重
 量%をこえると、得られる粒子の粒子径は小さく
 なるので水性分散体の安定性は向上するが、系の
 粘度が高くなるので作業性に支障をきたし、かつ
 被膜化した時に耐水性が低下するという欠点が生
 ずるため、いずれの場合も好ましくない。

本発明における前者(第4級アンモニウム基を
 有する単量体)と後者(その他の α 、 β -エチレ
 ン性不飽和非イオン性単量体)の好ましい使用量
 の割合は、前者1~1.0重量%に対し後者9.9~
 9.0重量%、さらにより好ましくは、前者3~8
 重量%に対し後者9.7~9.2重量%の範囲である。

一方、本発明のカチオン性水性分散体を製造す

る方法は、100～900重量部の水中で、単量体合計に対し0.1～3重量%のカチオン性重合開始剤の存在下、前記 α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボニル基を有する第四級アンモニウム塩単量体0.5～1.5重量%と前記其の他の α 、 β -エチレン性不飽和モノイオン性単量体99.5～85重量%とからなる単量体100重量部を、共重合することからなる。

前記方法において使用されるカチオン性重合開始剤としては、例えば2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチルアミジノ)塩酸塩等、通常使用されているものが使用可能である。

該カチオン性重合開始剤は、重合時に使用する単量体合計に対し0.1～3重量%の割合で使用される。

本発明の方法における重合媒体としての水と、全単量体の合計量との使用する割合は、水100

～900重量部に対して、単量体合計100重量部の割合である。つまり、最終カチオン性水性分散体の不揮発分が10～50重量%になるような割合である。

前記不揮発分が50重量%以上になるような割合で重合を行うと、系中に凝集物がかなり多く発生するため好ましくなく、一方不揮発分が10重量%以下になるように重合した水性分散体は使用に際して適当の粘度が得にくいという実用上の問題が生じる。

本発明のカチオン性水性分散体は、公知の滴下法により、温度約55～85℃、約2～10時間乳化重合することにより、98重量%以上の重合率で得られる。

前記方法において、 α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボニル基を有する第四級アンモニウム塩単量体は、他の単量体に溶けにくいので、あらかじめ重合媒体として使用する水の一部に溶解せしめ、他の単量体とは別な滴下ポートにより同時に滴下することが好ましい。尚、前記重合反応時に

は、ドデシルメルカプタン等通常使用される連鎖移動剤等を併用してもよい。

かくして得られた本発明のカチオン性水性分散体粒子は α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボニル基を有する第四級アンモニウム塩単量体が共重合体の一成分として共重合された、数平均分子量約1500～1800程度の共重合体であり、該粒子はカチオン性乳化剤を全く使用しないにもかかわらず、水中に安定に分散されているとともに水性分散体の機械的な安定性や電解質に対する安定性が極めて優れたものである。

更にカチオン性乳化剤を全く使用していないため、水性分散体から得られた被膜の耐水性等が著しく優れているものである。

以下、本発明の詳細を実施例により具体的に説明する。「部」又は「%」は「重量部」又は「重量%」をもって示す。

実施例 1

二本の滴下漏斗、コンデンサー、温度計及び攪拌棒を付けた5口フラスコに脱イオン水110.9

部を入れ、ウォーターバスにて73℃に加熱し、カチオン性重合開始剤として、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩を0.5部添加し、その5分後より反応温度を73℃に保ちながら下記の単量体を2時間で同時に滴下した。

第一滴下漏斗

メタクリル酸メチル	56.0部
メタクリル酸2-エチルヘキシル	38.0部
メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	4.0部
ドデシルメルカプタン	0.1部

第二滴下漏斗

塩化トリメチルアミノエチル	
メタクリレート	2.0部
脱イオン水	40.0部

滴下終了後、反応温度を約30分で84℃に上げ、90分間その温度で反応した。

得られたカチオン性水性分散体は、単量体臭がなく、300メッシュの金網で濾過しても凝集物は殆どなく、状態は良好であった。重合率は99%以上であった。

特開昭61-152757(6)

水性分散体の性状は、加熱残分39.6%、粘度(25℃)11cps、pH4.0、平均粒子径0.25μm、数平均分子量7,400、重量平均分子量120,000であった。この水性分散体の機械的安定性は10,000rpmで5分間攪拌しても異常なく、更に化学的安定性では10%塩化ナトリウム水溶液中にこの水性分散体を滴下しても異常なく安定であった。

また、エチレングリコールモノブチルエーテルを10%添加し、これをスレート板に20μm塗装して120℃で3分乾燥させると透明な被膜となり、密着性は良好で、240時間の耐水性試験後も良好であった。

実施例 2

前記実施例1で使用したと同様の5口フラスコに脱イオン水243.0部を入れ、ウォーターバスにて73℃に加温し、重合開始剤(実施例1と同一)1.0部添加し、その5分後より反応温度を73℃に保ちながら下記の単量体を3時間で同時に滴下した。

あった。

また、エチレングリコールモノブチルエーテルを10%添加し、これをスレート板に20μm塗装して120℃で3分乾燥させると透明な被膜となり、密着性は良好で、240時間の耐水性試験後も良好であった。

実施例 3

前記実施例1で使用したと同様の5口フラスコに脱イオン水241.8部を入れ、ウォーターバスにて73℃に加温し、重合開始剤(実施例1と同一)0.5部添加し、その5分後より反応温度を73℃に保ちながら下記の単量体を2時間で同時に滴下した。

第一滴下漏斗

メタクリル酸メチル	54.0部
メタクリル酸ブチル	37.0部
メタクリル酸グリシジル	4.0部

第二滴下漏斗

塩化トリメチルアミノエチル	
メタクリレート	5.0部

第一滴下漏斗

メタクリル酸メチル	60.0部
メタクリル酸2エチルヘキシル	39.0部

第二滴下漏斗

塩化トリメチルアミノエチル	
メタクリレート	1.0部
脱イオン水	60.0部

滴下終了後、反応温度を約30分で84℃に上げ、90分間その温度で反応した。

得られたカチオン性水性分散体は、単量体臭がなく、300メッシュの金網で濾過しても凝集物は殆どなく、状態は良好であった。重合率は99%以上であった。

水性分散体の性状は、加熱残分24.9%、粘度(25℃)5cps、pH4.1、平均粒子径0.35μm、数平均分子量5,000、重量平均分子量130,000であった。この水性分散体の機械的安定性は10,000rpmで5分間攪拌しても異常なく、更に化学的安定性では10%塩化ナトリウム水溶液中にこの水性分散体を滴下しても異常なく安定で

脱イオン水	60.0部
-------	-------

滴下終了後、反応温度を約30分で84℃に上げ、90分間その温度で反応した。

得られたカチオン性水性分散体は、単量体臭がなく、300メッシュの金網で濾過しても凝集物は殆どなく、状態は良好であった。重合率は99%以上であった。

水性分散体の性状は、加熱残分24.8%、粘度(25℃)6cps、pH4.0、平均粒子径0.04μm、数平均分子量4,000、重量平均分子量90,000であった。この水性分散体の機械的安定性は10,000rpmで5分間攪拌しても異常なく、更に化学的安定性では10%塩化ナトリウム水溶液中にこの水性分散体を滴下しても異常なく安定であった。

また、エチレングリコールモノブチルエーテルを10%添加し、これをスレート板に20μm塗装して120℃で3分乾燥させると透明な被膜となり、密着性は良好で、240時間の耐水性試験後も良好であった。

特開昭61-152757 (フ)

実施例 4

前記実施例1で使用したと同様の5口フラスコに脱イオン水253.0部を入れ、ウォーターバスにて73℃に加温し、重合開始剤(実施例1と同一)1.0部添加し、その5分後より反応温度を73℃に保ちながら下記の単量体を3時間で同時に滴下した。

第一滴下漏斗

スチレン	52.0部
アクリル酸2エチルヘキシル	34.0部
メタクリル酸2ヒドロキシエチル	4.0部
ドデシルメルカプタン	0.1部

第二滴下漏斗

塩化トリメチルアミノエチル メタクリレート	10.0部
脱イオン水	50.0部

滴下終了後、反応温度を約30分で84℃に上げ、90分間その温度で反応した。

得られたカチオン性水性分散体は、単量体臭がなく、300メッシュの金網で濾過しても凝集物

ソブチルアミジン)塩酸塩を0.5部添加し、その5分後より反応温度を57℃に保ちながら下記の単量体を3時間で同時に滴下した。

第一滴下漏斗

メタクリル酸メチル	54.0部
アクリル酸2エチルヘキシル	37.0部
メタクリル酸2ヒドロキシエチル	4.0部
ドデシルメルカプタン	0.1部

第二滴下漏斗

塩化トリメチルアミノエチル メタクリレート	5.0部
脱イオン水	60.0部

滴下終了後、反応温度を約30分で68℃に上げ、90分間その温度で反応した。

得られたカチオン性水性分散体は、単量体臭がなく、300メッシュの金網で濾過しても凝集物は殆どなく、状態は良好であった。重合率は99%以上であった。

水性分散体の性状は、加熱残分24.8%、粘度(25℃)6cps、pH4.0、平均粒子径0.08μm、

は殆どなく、状態は良好であった。重合率は99%以上であった。

水性分散体の性状は、加熱残分24.8%、粘度(25℃)19cps、pH3.9、平均粒子径0.1μm、数平均分子量5,400、重量平均分子量70,000であった。この水性分散体の機械的安定性は10,000rpmで5分間攪拌しても異常なく、更に化学的安定性では10%塩化ナトリウム水溶液中にこの水性分散体を滴下しても異常なく安定であった。

また、エチレングリコールモノブチルエーテルを10%添加し、これをスレート板に20μm塗装して120℃で3分乾燥させると透明な被膜となり、密着性は良好で、240時間の耐水性試験後も良好であった。

実施例 5

前記実施例1で使用したと同様の5口フラスコに脱イオン水241.8部を入れ、ウォーターバスにて57℃に加温し、カチオン性重合開始剤として2,2'-アゾビス(N,N'-ジメチレンイ

数平均分子量5,400、重量平均分子量120,000であった。この水性分散体の機械的安定性は10,000rpmで5分間攪拌しても異常なく、更に化学的安定性では10%塩化ナトリウム水溶液中にこの水性分散体を滴下しても異常なく安定であった。

また、エチレングリコールモノブチルエーテルを10%添加し、これをスレート板に20μm塗装して120℃で3分乾燥させると透明な被膜となり、密着性は良好で、240時間の耐水性試験後も良好であった。

実施例 6

前記実施例1で使用したと同様の5口フラスコに脱イオン水241.8部を入れ、ウォーターバスにて73℃に加温し、重合開始剤(実施例1と同一)0.5部添加し、その5分後より反応温度を73℃に保ちながら下記の単量体を2時間で同時に滴下した。

第一滴下漏斗

メタクリル酸メチル	54.0部
-----------	-------

時間昭61-152757 (8)

メタクリル酸 2 エチルヘキシル	3 7.0 部
メタクリル酸 2 ヒドロキシエチル	4.0 部
ドデシルメルカプタン	0.1 部

第二滴下漏斗

塩化トリメチルアミノプロピル	
メタクリルアミド	5.0 部
脱イオン水	6 0.0 部

滴下終了後、反応温度を約 30 分で 84℃ に上げ、90 分間その温度で反応した。

得られたカチオン性水性分散体は、単量体臭がなく、300 メッシュの金網で濾過しても凝集物は殆どなく、状態は良好であった。重合率は 99% 以上であった。

水性分散体の性状は、加熱残分 24.8%、粘度 (25℃) 6 cps、pH 5.5、平均粒子径 0.28 μm、数平均分子量 6,000、重量平均分子量 90,000 であった。この水性分散体の機械的安定性は 10,000 rpm で 5 分間攪拌しても異常なく、更に化学的安定性では 10% 塩化ナトリウム水溶液中にこの水性分散体を滴下しても異常なく安定で

あった。

また、エチレングリコールモノブチルエーテルを 10% 添加し、これをスレート板に 20 μm 塗装して 120℃ で 3 分乾燥させると透明な被膜となり、密着性は良好で、240 時間の耐水性試験後も良好であった。

比較例 1

前記実施例 1 の配合において、塩化トリメチルアミノエチルメタクリレートに代えた他は全て同様に同様に反応を行った所、単量体の滴下途中から分散体の凝集が始り、滴下終了時には攪拌困難となり、分散体は全て凝集物となり、水性分散体は得られなかった。

比較例 2

α, β-モノエチレン性不飽和カルボニル基を有する第四級アンモニウム塩単量体を全く使用しない系で以下の通り反応を行った。

滴下漏斗、コンデンサー、温度計及び攪拌棒とを付けた 4 口フラスコに、脱イオン水 303.0 部

を入れ、ウォーターバスにて 73℃ に加温し、開始剤 (実施例 1 と同一) 1.0 部添加し、その 5 分後より反応温度を 73℃ に保ちながら下記の単量体を 3 時間で滴下した。

滴下漏斗

メタクリル酸メチル	6 0.0 部
メタクリル酸 2 エチルヘキシル	4 0.0 部

滴下終了後、反応温度を約 30 分で 84℃ に上げ、90 分間その温度で反応した。

得られた水性分散体は重合率が低い為単量体臭が激しかった。(重合率 99% 以下)

水性分散体の性状は、加熱残分 22.5%、粘度 (25℃) 5 cps、pH 3.8、平均粒子径 0.7 μm、数平均分子量 5,000、重量平均分子量 80,000 であった。この水性分散体の機械的安定性は 10,000 rpm で、5 分間攪拌した場合凝集し、極めて不安定であった。また、エチレングリコールモノブチルエーテルを 10% 添加し単量体場合にも水性分散体は凝集してしまい、塗布等は不可能であった。

比較例 3

前記実施例 1 で使用したと同様の 5 口フラスコに脱イオン水 241.8 部を入れ、ウォーターバスにて 73℃ に加温し、アニオン系重合開始剤として過硫酸アンモニウムを 0.5 部添加し、その 5 分後より反応温度を 73℃ に保ちながら下記の単量体を 2 時間で同時に滴下した。

第一滴下漏斗

メタクリル酸メチル	5 4.0 部
アクリル酸ブチル	3 7.0 部
メタクリル酸グリシジル	4.0 部

第二滴下漏斗

塩化トリメチルアミノエチル	
メタクリレート	5.0 部
脱イオン水	6 0.0 部

滴下終了後、反応温度を約 30 分で 84℃ に上げ、90 分間その温度で反応した。

得られたカチオン性水性分散体は重合率が低い (80% 以下) 為単量体臭が激しく、300 メッシュの金網で濾過しても凝集物が多量に析出して

特開昭61-152757(9)

いた(単量体添加量に対して25%)。

水性分散体の性状は、加熱残分19.9%、粘度(25℃)4cps、pH2.7、平均粒子径0.6μm、数平均分子量9,700、重量平均分子量226,000であった。

比較例 4

前記実施例1で使用したと同様の5口フラスコに脱イオン水253.3部を入れ、ウォーターバスにて73℃に加温し、開始剤(実施例1と同一)1.0部添加し、その5分後より反応温度を73℃に保ちながら下記の単量体を3時間で同時に滴下した。

第一滴下漏斗

スチレン	47.0部
アクリル酸2エチルヘキシル	29.0部
メタクリル酸2ヒドロキシエチル	4.0部
ドデシルメルカプタン	0.1部

第二滴下漏斗

塩化トリメチルアミノエチル	
メタクリレート	20.0部

装して120℃で3分乾燥させると透明な被膜となり、密着性は良好であったが、72時間の耐水性試験後の被膜は白化した。

脱イオン水

50.0部

滴下終了後、反応温度を約30分で84℃に上げ、90分間その温度で反応した。

得られたカチオン性水性分散体は、単量体臭がないが、粘着性の凝集物が多く300メッシュの金網で濾過困難であった。重合率は98%であった。

水性分散体の性状は、加熱残分24.5%、粘度(25℃)330cps、pH3.6、平均粒子径0.25μmであった。この水性分散体はテトラヒドロフランに溶解しない為、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフ)による分子量の測定は出来なかった。

この水性分散体の機械的安定性は10,000rpmで5分間攪拌しても異常なかったが、化学的安定性では10%塩化ナトリウム水溶液中にこの水性分散体を滴下すると一部凝集して安定性は悪かった。

また、エチレングリコールモノブチルエーテルを10%添加し、これをスレート板に20μm塗

手続補正書

昭和 年 60. 2 月 18 日

特許庁長官 志賀 学 殿

1. 事件の表示 昭和59年特許願第276737号
2. 発明の名称 カチオン性水性分散体及びその製造方法
3. 補正をする者
事件との関係 出願人
名称 (332) 大日本塗料株式会社
4. 代理人
住所 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号
電話(代) 211-8741
氏名 (5995) 弁理士 中村 稔
5. 補正命令の日付 自 発
6. 補正の対象 明細書の特許請求の範囲の欄および発明の詳細な説明の欄
7. 補正の内容

特開昭61-152757 (10)

1. 特許請求の範囲を別紙の如く訂正する。
2. 明細書中下記箇所を下記の通り訂正する。

頁	行	誤	正
7	3	単量体 99.5	単量体と、99.5
"	4	0.01~0.5 μ	0.01~0.5 μm
14	3~4	0.01~0.5 μ	0.01~0.5 μm
15	12	塩酸塩	酢酸塩
16	12	55~85℃、	55~85℃で、
17	7	1500~1800	1,500 ~ 10,000
21	9	241.8	241.4
23	3	253.0	253.3
29	11	99%	90%
"	12	22.5%	22.0%
30	3	241.8	241.4

R₂ : 炭素数 1 ~ 18 の鎖状又は分枝状アルキル基を示し、

R₃、R'₃、R''₃ : 同一又は、異なっていてよく、それぞれヒドロキシ基を置換基として有することのある炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、又は炭素数 1 ~ 9 のアルキル基を置換基として有することのあるフェニル基を各々示す。）

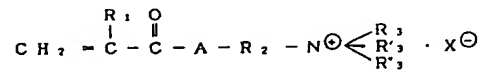
で示される単量体である特許請求の範囲第(1)項記載のカチオン性水性分散体。

- (3) 100 ~ 900 重量部の水中で、単量体合計に対し、0.1 ~ 3 重量%のカチオン性重合開始剤の存在下、α、β・モノエチレン性不飽和カルボニル基を有する第四級アンモニウム塩単量体 0.5 ~ 1.5 重量%とその他のα、β・エチレン性不飽和非イオン性単量体 9.5 ~ 8.5 重量%とからなる単量体 100 重量部を共重合することを特徴とするソープフリーのカチオン性水

特許請求の範囲

- (1) (i) 水、及び(ii) 0.5 ~ 1.5 重量%のα、β・モノエチレン性不飽和カルボニル基を有する第四級アンモニウム塩単量体と 9.5 ~ 8.5 重量%のその他のα、β・エチレン性不飽和非イオン性単量体との平均粒子径 0.01 ~ 0.5 μm の共重合体粒子とからなる、ソープフリーのカチオン性水性分散体。

- (2) α、β・モノエチレン性不飽和カルボニル基を有する第四級アンモニウム塩単量体は、一般式：



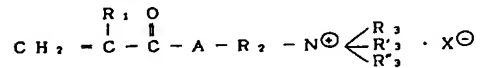
(式中の、X : Cl⁻、Br⁻、I⁻、SO₄ H⁻、SO₄²⁻、CH₃ SO₄⁻、及び CH₃ COO⁻ から成る陰イオンの群より選ばれ、

R₁ : 水素原子又はメチル基を示し、

A : -O- 又は -NH- 基を示し、

性分散体の製造方法。

- (4) α、β・モノエチレン性不飽和カルボニル基を有する第四級アンモニウム塩単量体が一般式：



(式中の、X : Cl⁻、Br⁻、I⁻、SO₄ H⁻、SO₄²⁻、CH₃ SO₄⁻、及び CH₃ COO⁻ から成る陰イオンの群より選ばれ、

R₁ : 水素原子又はメチル基を示し、

A : -O- 又は -NH- 基を示し、

R₂ : 炭素数 1 ~ 18 の鎖状又は分枝状アルキル基を示し、

R₃、R'₃、R''₃ : 同一又は、異なっていてよく、それぞれヒドロキシ基を置換基として有することのある炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、又は炭素数 1 ~ 9 のアルキル基を置換基とし

特開昭61-152757 (11)

て有することのあるフェニル
基を各々示す。)

で示される単量体である特許請求の範囲第(3)項
記載のカチオン性水性分散体の製造法。